

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Mai 2004 (13.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/039757 A2(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 11/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011929

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. Oktober 2003 (28.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 50 468.7 30. Oktober 2002 (30.10.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BITTERLICH,
Stefan [DE/DE]; Von-Goethe-Str.26b, 67246 Dimm-
stein (DE). VOß, Hartwig [DE/DE]; Weinbietring 19,
67227 Frankenthal (DE). SCHUCH, Gunter [DE/DE];
Ulrich-v.-Hutten-Str.5, 67071 Ludwigshafen (DE). HEI-
DEMANN, Thomas [DE/DE]; Paul-Klee-Str. 2b, 68519
Viernheim (DE).(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING OLIGOMERS DERIVED FROM BUTENES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON OLIGOMEREN ABGELEITET VON BUTENEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing oligomers, primarily consisting of repeating units, derived from 1 or 2-butene, from a hydrocarbon stream that essentially consists of branched and linear hydrocarbon compounds with 4 carbon atoms and contains olefinically branched and linear hydrocarbon compounds with 4 carbon atoms (parent stream C4). According to said method, a) the parent stream C4 is split into a fraction that primarily consists of linear hydrocarbon compounds with 4 carbon atoms (fraction I-C4) and a fraction that primarily consists of branched hydrocarbon compounds with 4 carbon atoms (fraction v-C4) by bringing the parent stream C4 into contact with a membrane, which allows the passage of linear hydrocarbon compounds with 4 carbon atoms more easily than branched hydrocarbon compounds with 4 carbon atoms, b) the olefinic hydrocarbon compounds with 4 carbon atoms contained in the fraction I-C4 are oligomerised, after the optional separation of butanes, c) the olefinic hydrocarbon compounds with 4 carbon atoms contained in the fraction v-C4 are subjected to one of the following steps: c1) reaction with methanol to form methyl-tert-butylether; c2) hydroformylation to essentially form isovaleraldehyde; c3) polymerisation to form polyisobutylene; c4) dimerisation to form 2,4,4-trimethyl-1-pentene; c5) alkylation to essentially form saturated hydrocarbon compounds with 8 or 9 carbon atoms.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Oligomeren, hauptsächlich bestehend aus Wiederholungseinheiten, abgeleitet von 1- oder 2-Buten, aus einem im wesentlichen aus verzweigten und linearen Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen bestehenden Kohlenwasserstoffstrom, enthaltend olefinische verzweigte und lineare Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen (Ausgangsstrom C4), wobei man a. in einem Schritt a) den Ausgangsstrom C4 auf trennt in eine Fraktion, hauptsächlich bestehend aus linearen Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen (Fraktion I-C4) und eine Fraktion, hauptsächlich bestehend aus verzweigten Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen (Fraktion v-C4), indem man den Ausgangsstrom C4 mit einer Membran in Kontakt bringt, die für lineare Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen leichter passierbar ist als für verzweigte Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen, b. in einem Schritt b) ggf. nach Abtrennung von Butanen, die in der Fraktion I-C4 enthaltenen olefinischen Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen oligomerisiert, c. in einem Schritt c) die in der Fraktion v-C4 enthaltenen olefinischen Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen einem der folgenden Schritte unterwirft: c1. Umsetzung mit Methanol zu Methyl-tert-butylether (Schritt c1)c2. Hydroformylierung zu im wesentlichen Isovaleraldehyd (Schritt c2)c3. Polymerisation zu Polyisobutylen (Schritt c3)c4. Dimerisierung zu 2,4,4-Trimethyl-1-penten (Schritt c4)c5. Alkylierung im wesentlichen unter Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffverbindungen mit 8 oder 9 Kohlenstoffatomen (Schritt c5).



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren zur Herstellung von Oligomeren abgeleitet von Butenen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Oligomeren, hauptsächlich bestehend aus Wiederholungseinheiten, abgeleitet von 1- oder 2-Buten, aus einem im wesentlichen aus verzweigten und linearen Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen bestehenden Kohlenwasserstoffstrom, enthaltend olefinische verzweigte und lineare Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen (Ausgangsstrom C₄), wobei man
- 10
- a. in einem Schritt a) den Ausgangsstrom C₄ auftrennt in eine Fraktion, hauptsächlich bestehend aus linearen Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen (Fraktion l-C₄) und eine Fraktion hauptsächlich bestehend aus verzweigten Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen (Fraktion v-C₄), indem man den Ausgangsstrom C₄ mit einer Membran in Kontakt bringt, die für lineare Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen leichter passierbar ist als für verzweigte Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen,
- 15
- 20 b. in einem Schritt b) ggf. nach Abtrennung von Butanen, die in der Fraktion l-C₄ enthaltenen olefinischen Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen oligomerisiert,
- 25 c. in einem Schritt c) die in der Fraktion v-C₄ enthaltenen olefinischen Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen einem der folgenden Schritte unterwirft
- 30 c1. Umsetzung mit Methanol zu Methyl-tert-butylether (Schritt c1)
- c2. Hydroformylierung zu im wesentlichen Isovaleraldehyd (Schritt c2)
- c3. Polymerisation zu Polyisobutylen (Schritt c3)
- 35 c4. Dimerisierung zu 2,4,4-Trimethyl-1-penten (Schritt c4)
- c5. Alkylierung im wesentlichen unter Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffverbindungen mit 8 Kohlenstoffatomen (Schritt c5).

Verfahren zur Herstellung von Oligomeren, vor allem von Octenen und Dodecenen, abgeleitet von Butenen sind allgemein bekannt.

5 Die Octene bzw. Dodecene dienen im Allgemeinen als Ausgangsprodukte für die Herstellung von Alkoholen, die aus den Ausgangsprodukten durch Hydroformylierung und nachfolgender Hydrierung erhältlich sind. Die Alkoholen finden häufig bei der Herstellung von Weichmachern oder Tensidalkoholen Verwendung.

10 Für den Einsatz als Weichmacheralkohol spielt der Verzweigungsgrad für die Eigenschaften des Weichmachers eine ausschlaggebende Rolle. Der Verzweigungsgrad wird durch den Iso-Index beschrieben, der die mittlere Zahl der Methylverzweigungen in der jeweiligen Fraktion angibt. So tragen z.B. n-Octene mit 0, Methylheptene mit 1 und Dimethylhexene mit 2 zum Iso-Index einer C₈-Fraktion bei. Je niedriger der Iso-Index ist, umso linearer sind die Moleküle in der jeweiligen Fraktion aufgebaut. Je höher die Linearität, d.h. je niedriger der Iso-Index ist, um so höher sind die Ausbeuten in der Oxierung und um so besser sind die Eigenschaften des damit hergestellten Weichmachers. Ein niedriger Iso-Index z.B. bei Phthalatweichmachern wirkt sich günstig in Bezug auf eine niedrige Flüchtigkeit und bessere Kältebruch-Temperatur des mit dem Weichmacher hergestellten Weich-PVC's aus.

20

Verfahren zur Herstellung von unverzweigtem Octen bzw. Dodecen sind z.B. aus der WO 9925668 und 0172670 bekannt.

25 Um die gewünschten Weichmacher mit dem niedrigen Iso-Index erhalten zu können, werden als Ausgangsstoffe für die Herstellung der Octene bzw. Dodecene olefinische C₄-Kohlenwasserstofffraktionen benötigt, die möglichst einen geringen Anteil an verzweigten C₄-Kohlenwasserstoffen enthalten.

30 Die Trennung von verzweigten und linearen olefinischen Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen ist auf Grund der eng beieinander liegenden Siedepunkte destillativ nur schwierig durchführbar. Aus diesem Grunde wurde vorgeschlagen, das Isobuten unter Bedingungen, unter denen sich 1- und 2-Buten weitgehend inert verhält, abzureagieren und das Reaktionsprodukt abzutrennen.

35 Hierzu eignet sich z.B. a) die Umsetzung mit Methanol zu Methyl-tert.-butylether (MTBE) oder die Lewis-Säure-katalysierte Polymerisation zu Polyisobutylen (vgl. Industrielle Organische Chemie, K. Weissert, H.-J. Arpe, Verlag Wiley-VCH, 1998, 5. Auflage, Kapitel 3.3.2.

Weiterhin ist es bekannt (loc. cit.), dass lineare Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen selektiv an bestimmten Molsieben absorbiert werden und hierdurch eine Trennung von Isobuten erreicht werden kann.

- 5 In der EP-A-481660 wird angegeben, dass für die Trennung von n-Butanen von Isobutan Membranen mit einer Zeolith-Struktur geeignet sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein Verfahren bereitzustellen, welches a) die Herstellung von weitgehend unverzweigtem Octen und Dodecen aus
10 einer sowohl lineare als auch verzweigte olefinische Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen enthaltenden Fraktion und b) die gleichzeitige Herstellung verschiedener chemischer Zwischenprodukte, die sich von Isobuten ableiten, in hohen Ausbeuten ermöglicht.

- 15 Demgemäß wurde die eingangs definierte Erfindung gefunden.

Der Ausgangsstrom besteht im Allgemeinen aus

- 20 - 30 bis 99, bevorzugt 40 bis 96, besonders bevorzugt 50 bis 70 Gew.-% olefinischen verzweigten und linearen Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen (Fraktion C_4^-)
- bevorzugt 5 bis 55 Gew.-% gesättigten verzweigten und linearen Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen (Fraktion C_4^+)
- 25 - ggf. bis 50 bevorzugt bis 5 Gew.-% sonstigen ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen
- ggf. bis 50 bevorzugt bis 5 Gew.-% Kohlenwasserstoffverbindungen mit weniger
30 als 4 oder mehr als 4 Kohlenstoffatomen

Im Allgemeinen beträgt die Summe aus olefinischen verzweigten und linearen Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen und gesättigten verzweigten und linearen Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen an der Gesamtmenge des Ausgangsstroms C_4 mindestens 30, bevorzugt 50 Gew.-%.
35

Bei den sonstigen ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen handelt es sich im Allgemeinen um Butadiene, Alkine oder Allene.

Bei den Kohlenwasserstoffverbindungen mit weniger als 4 oder mehr als 4 Kohlenstoffatomen handelt es sich bevorzugt um Propan, Propen, Pentane, Pentene, Hexane, oder Hexene.

- 5 Im Allgemeinen stellt man den Ausgangsstrom C_4 her, indem man folgende Schrittsequenz durchführt:
- aus einem Kohlenwasserstoffstrom aus natürlichen Quellen oder erhältlich, indem man Naphtha oder sonstige Kohlenwasserstoffverbindungen enthaltende Ströme einem Steamcracking- oder FCC-Prozess unterwirft, zieht man eine C_4 -Kohlenwasserstofffraktion (Strom C_4) ab,
 - aus Strom C_4 stellt man einen im wesentlichen aus Isobuten, 1,-Buten, 2-Buten und Butanen bestehender C_4 -Kohlenwasserstoffstrom (Raffinat I) her, indem man mittels Selektivhydrierung die Butadiene und Butine zu C_4 -Alkenen oder C_4 -Alkanen hydriert oder die Butadiene und Butine durch Extraktivdestillation entfernt
 - das Raffinat I befreit man durch Behandlung mit Adsorbermaterialien von Katalysatorgiften und erhält auf diese Weise Ausgangsstrom C_4 .

Gegebenfalls kann Raffinat I auch ohne vorherige Abtrennung von Katalysatorgiften in Schritt a) eingesetzt werden. In diesem Fall wird die Abtrennung der Katalysatorgifte im unmittelbaren Anschluss an Schritt a) vorgenommen.

- 25 Strom C_4 wird z.B. aus LPG- oder LNG-Strömen hergestellt. LPG bedeutet dabei Liquefied Petroleum Gas (Flüssiggase). Derartige Flüssiggase sind beispielsweise in der DIN 51 622 definiert. Sie enthalten im allgemeinen die Kohlenwasserstoffe Propan, Propen, Butan, Butene und deren Gemische, die in Ölraffinerien als Nebenprodukte bei Destillation und Cracken von Erdöl sowie in der Erdgas-Aufbereitung bei der Benzinabscheidung anfallen. LNG bedeutet Liquefied Natural Gas (Erdgas). Erdgas besteht hauptsächlich aus gesättigten Kohlenwasserstoffen, die je nach ihrer Herkunft unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen und im allgemeinen in drei Gruppen eingeteilt werden. Erdgas aus reinen Erdgas-Lagerstätten besteht aus Methan und wenig
- 30 Ethan. Erdgas aus Erdöl-Lagerstätten enthält zusätzlich noch größere Mengen höher molekularer Kohlenwasserstoffe wie Ethan, Propan, Isobutan, Butan, Hexan, Heptan und Nebenprodukte. Erdgas aus Kondensat- und Destillat-Lagerstätten enthält nicht nur Methan und Ethan, sondern auch in erheblichem Umfang höher siedende Komponenten mit mehr als 7 Kohlenstoffatomen. Für eine nähere Beschreibung von Flüssig-
- 35

gasen und Erdgas kann auf die entsprechenden Stichworte in Römpp, Chemielexikon, 9. Auflage verwiesen werden.

Das als Feedstock verwendete LPG und LNG umfaßt insbesondere sogenannte Feldbutane, wie man die C₄-Fraktion der "feuchten" Anteile des Erdgases sowie der Erdölbegleitgase nennt, die durch Trocknung und Abkühlung auf etwa -30°C in flüssiger Form aus den Gasen abgetrennt werden. Durch Tieftemperatur- oder Druckdestillation gewinnt man daraus die Feldbutane, deren Zusammensetzung je nach Lagerstätte schwankt, die jedoch im allgemeinen etwa 30% iso-Butan und etwa 65% n-Butan enthalten.

Weiterhin ist es möglich, den Strom C₄ zu gewinnen, indem man Naphtha oder sonstige Kohlenwasserstoffverbindungen einem Steamcracking- oder FCC-Prozess unterwirft und aus den dabei gebildeten Kohlenwasserstoffprodukten den Strom C₄ destillativ abtrennt.

Bei dem allgemein bekannten FCC-Prozess (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, Sixth Edition, 2000 Electronic Release, Chapter Oil Refining, 3.2. Catalytic Cracking) wird der entsprechende Kohlenwasserstoff verdampft und in der Gasphase mit einem Katalysator bei einer Temperatur von 450 bis 500°C in Kontakt gebracht. Der teilchenförmige Katalysator wird durch den im Gegenstrom geführten Kohlenwasserstoffstrom fluidisiert. Als Katalysator dienen üblicherweise synthetische kristalline Zeolite.

Bei dem ebenfalls allgemein bekannten Steamcracking Verfahren (vgl. A. Chauvel, G. Lefebvre: Petrochemical Processes, 1 Synthesis - Gas Derivatives and Major Hydrocarbons, 1989 Editions Technip 27 Rue Ginoux 75737 Paris, France, Chapter 2) wird der Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf vermischt und je nach Verweilzeit auf Temperaturen von 700 bis 1200°C in Rohrreaktoren erhitzt und danach rasch abgekühlt und destillativ in einzelne Fraktionen getrennt.

Das Raffinat I, kann aus dem Strom C₄ durch Abtrennung oder Partialhydrierung der Diene, Alkine und Enine gewonnen werden.

Vorzugsweise wird der Teilschritt Butadien-Extraktion aus Roh-C₄-Schnitt mit einem Butadien-selektiven Lösungsmittel durchgeführt, ausgewählt aus der Klasse polaraprotischer Lösungsmittel, wie Aceton, Furfural, Acetonitril, Dimethylacetamid, Dimethylformamid und N-Methylpyrrolidon.

Vorzugsweise wird der Teilschritt Selektivhydrierung von im Strom C₄ enthaltenen Butadien und acetylenischen Verunreinigungen zweistufig durchgeführt durch In-Kontakt-Bringen des Roh-C₄-Schnittes in flüssiger Phase mit einem Katalysator, der mindestens ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe Nickel, Palladium und Platin, auf einem

5 Träger enthält, vorzugsweise Palladium auf Aluminiumoxid, bei einer Temperatur von 20 bis 200°C, einem Druck von 1 bis 50 bar, einer Volumengeschwindigkeit von 0,5 bis 30 m³ Frischfeed pro m³ Katalysator pro Stunde und einem Verhältnis von Recycle zu Zustrom von 0 bis 30 mit einem Molverhältnis von Wasserstoff zu Diolefinen von 0,5 bis 50, um einen Reaktionsaustrag zu erhalten, in welchem neben Isobuten die n-

10 Butene 1-Buten und 2-Buten in einem Molverhältnis von 2:1 bis 1:10, vorzugsweise von 2:1 bis 1:2, vorliegen und im wesentlichen keine Diolefine und acetylenischen Verbindungen enthalten sind.

Der Raffinat I-Strom wird im Allgemeinen an mindestens einem guard bed, bestehend

15 aus hochoberflächigen Aluminiumoxiden, Kieselgelen, Alumsilikaten oder Molsieben, gereinigt. Das Schutzbett dient hierbei zum Trocknen des Raffinat I-Stroms sowie zur Entfernung von Substanzen, welche als Katalysatorgift in einem der nachfolgenden Umsetzungsschritte wirken können. Die bevorzugten Adsorbermaterialien sind Selexsorb CD und CDO sowie 3Å- und NaX-Molsiebe (13X). Die Reinigung erfolgt in Trockentürmen bei Temperaturen und Drucken, die so gewählt sind, dass sämtliche Kom-

20 ponenten in der flüssigen Phase vorliegen.

Sofern die Abtrennung der Katalysatorgifte im unmittelbaren Anschluss an Schritt a) erfolgt, werden die Fraktionen I-C₄ und V-C₄ in analoger Weise behandelt.

25 Die Trennung gemäß Schritt a kann mit Membranverfahren durchgeführt werden, die an sich bekannt sind (vgl. EP-A-481660). Als Membranmaterialien kommen z.B. Polymere oder anorganische Materialien mit Molekularsieb-Eigenschaften in Betracht. Bei den letzteren handelt es sich z.B. um durch Pyrolyse von organischen Polymeren wie

30 Polypropylen hergestelltes oder Zeolithe, z.B. solche vom MFI-Typ wie Silikalith des ZSM-5-Typs.

Die Membranen sind vorzugsweise als integralsymmetrische oder als Komposit-Membranen ausgeführt, bei denen die eigentliche die molekulare Trennung bewirkende Trennschicht, die eine Dicke von 0,1 bis 100, bevorzugt 1 bis 20 µm aufweist, auf

35 einem oder mehreren meso- und/oder makroporösen Trägern aufgebracht ist.

Die Membranen kommen in Form von Flach-, Kissen-, Kapillar-, Monokanalrohr- oder Mehrkanalrohrelementen zum Einsatz, die dem Fachmann an sich aus anderen Membrantrennverfahren wie der Ultrafiltration oder Umkehrosmose bekannt sind. Bei Memb-

40

ranelementen mit Rohrgeometrie befindet sich die Trennschicht vorzugsweise auf der Rohr-Innenseite.

5 Die Membranen sind im allgemeinen umgeben von einem oder mehreren Gehäusen aus polymerem, metallischem oder keramischem Material, wobei die Verbindung zwischen Gehäuse und Membran durch ein abdichtendes Polymer (z.B. Elastomer) oder anorganisches Material gebildet wird.

10 Das Membranverfahren wird üblicherweise in der Weise betrieben, dass man den Ausgangsstrom C_4 in flüssiger oder gasförmiger Form mit der Membran in Kontakt bringt und die die Membran passierende Fraktion I- C_4 gasförmig abzieht, wobei der Druck auf der Seite der Membran, auf der sich der Ausgangsstrom C_4 befindet (Feedseite), größer ist als der Druck auf der Seite der Fraktion I- C_4 (Permeatseite). Die Temperatur, bei dem das zu trennende Gemisch mit der Membran in Kontakt bebracht wird, liegt üblicherweise zwischen 20 und 200 °C, bevorzugt 50 bis 150 °C. Der Druck beträgt auf 15 der Feedseite der Membran günstigerweise 1 bis 100, bevorzugt 2 bis 40 bar abs., und wird erzeugt durch mechanische Kompression oder Pumpen und Erwärmung des Feedstroms auf eine Temperatur, die zu einem dem gewünschten Feeddruck entsprechenden Siededruck des Feedgemischs führt. Der Druck beträgt auf der Permeatseite 20 0,1 bis 50, bevorzugt 0,5 bis 10 bar, wobei der Druck auf der Feedseite immer höher als der auf der Permeatseite ist. Der permeatseitige Druck wird eingestellt durch Abführen des Permeatstroms mittels einer Vakuumpumpe bzw. eines Kompressors oder durch Kondensieren des Permeatstroms bei einer Temperatur, die zu einem dem gewünschten Permeatdruck entsprechenden Eigendruck des Permeatgemischs führt.

25 Das Membranverfahren kann zum einen einstufig ausgeführt sein, d.h. das Permeat aus einem Membranapparat oder die vereinigten Permeate aus mehreren vom Feed hintereinander und/oder parallel durchströmten Membranapparaten bildet ohne weitere Behandlung den genannten an linearen Kohlenwasserstoffen angereicherte Fraktion I- C_4 und der nicht permeierte Anteil (Retentat) bildet ohne weitere Behandlung die ge- 30 nannte an verzweigten Kohlenwasserstoffen angereicherte Fraktion v- C_4 . Das Membranverfahren kann aber auch zwei- oder mehrstufig ausgeführt sein, wobei aus einer Stufe das Permeat als Feed in die jeweils folgende Stufe geführt wird und das Retentat aus dieser Stufe dem Feed in die erstgenannte Stufe zugemischt wird. Derartige Anordnungen sind an sich bekannt (siehe z.B. Sep.Sci.Technol. 31 (1996), 729 ff).

40 Durch das Trennverfahren wird bewirkt, dass der Anteil der Fraktion I- C_4 in der Fraktion v- C_4 und der Anteil der Fraktion v- C_4 in der Fraktion I- C_4 10 Gew.-ppm bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1000 Gew.-ppm bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% beträgt.

In Schritt b, in dem die Oligomerisierung von Fraktion I-C₄ durchgeführt wird, wird bevorzugt hauptsächlich Octenen und Dodecenen an Nickelkatalysatoren hergestellt.

- 5 Octene bzw. Dodecene stellen wertvolle Zwischenprodukte dar, die insbesondere durch Hydroformylierung und nachfolgende Hydrierung zu Nonanol bzw. Tridecanol umgesetzt werden können.

- 10 Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, im Anschluss an Schritt a aus der Fraktion I-C₄ n-Butan zum Teil destillativ abzutrennen. Bevorzugt enthält die in Schritt b eingesetzte Fraktion I-C₄ nicht mehr als 30, besonders bevorzugt 15 Gew.-% n-Butan.

- Als Ni-Katalysatoren kommen vor allem solche Nickel enthaltende Katalysatoren zum Einsatz, die bekanntermaßen eine geringe Oligomeren-Verzweigung bewirken, vgl.
- 15 z.B. DE 4339713 und WO 01/37989 zum Stand der Technik zitierten Literaturstellen, wobei insbesondere auf diese Literaturstellen hinsichtlich der Katalysatoren hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Besonders bevorzugt sind Katalysatoren, die sowohl Schwefel als auch Ni als Aktivkomponente enthalten.
- 20 Ganz besonders bevorzugt werden Katalysatoren kombiniert, die sich in ihrem S:Ni-Verhältnis unterscheiden. Mit Vorteil wird in der vorderen Reaktionsstufe ein Katalysator mit einem S:Ni-Verhältnis <0,5 mol/mol, bevorzugt ein Katalysator gemäß WO 01/37989 oder DE 4339713 und in der hinteren Reaktionsstufe ein Katalysator mit einem S:Ni-Verhältnis >0,5 mol/mol, bevorzugt ein Katalysator gemäß EP 272970,
- 25 US 3959400, FR 2641477 oder US 4511750 mit einem S:Ni-Verhältnis >0,8, besonders bevorzugt 1,0 eingesetzt.

- Die oben genannten Katalysatoren kommen z.B. in Verfahren zum Einsatz, wie sie z.B. in WO 99/25668 und WO 01/72670 beschrieben sind und auf die hiermit ausdrücklich
- 30 Bezug genommen wird.

- Ist der Ni-Katalysator im Reaktor in mehreren Festbetten angeordnet, so kann der Feed aufgeteilt und an mehreren Stellen, z.B. vor einem ersten Festbett in Fließrichtung des Reaktionsgemisches und/oder zwischen einzelnen Ni-Katalysatorfestbetten,
- 35 in den Reaktor eingeleitet werden. Bei Verwendung einer Reaktorkaskade beispielsweise ist es möglich, den Feed vollständig dem ersten Reaktor der Kaskade zuzuführen oder ihn über mehrere Zuleitungen auf die einzelnen Reaktoren der Kaskade, wie für den Fall des Einzelreaktors beschrieben, zu verteilen.

Die Oligomerisierungsreaktion findet in der Regel bei Temperaturen von 30 bis 280, vorzugsweise von 30 bis 190 und insbesondere von 40 bis 130°C und einem Druck von in der Regel 1 bis 300, vorzugsweise von 5 bis 100 und insbesondere von 10 bis 50 bar statt. Der Druck wird dabei zweckmäßigerweise so ausgewählt, dass der Feed bei der eingestellten Temperatur überkritisch und insbesondere flüssig vorliegt.

Der Reaktor ist in der Regel ein mit dem Ni-Katalysator beschickter zylindrischer Reaktor; alternativ kann eine Kaskade aus mehreren, vorzugsweise zwei bis drei, hintereinander geschalteten derartigen Reaktoren eingesetzt werden.

In dem Reaktor oder den einzelnen Reaktoren der Reaktorkaskade kann der Ni-Katalysator in einem einzigen oder in mehreren Ni-Katalysator-Festbetten angeordnet sein. Außerdem ist es möglich, in den einzelnen Reaktoren der Kaskade unterschiedliche Ni-Katalysatoren einzusetzen. Weiterhin können in den einzelnen Reaktoren der Reaktorkaskade unterschiedliche Reaktionsbedingungen hinsichtlich Druck und/oder Temperatur im Rahmen der obengenannten Druck- und Temperaturbereiche eingestellt werden.

Die vordere Reaktionsstufe sollte dabei bei >50%, bevorzugt >70% und besonders bevorzugt bei >90% Gesamtolefinumsatz betrieben werden, während die hintere Reaktionsstufe den Restumsatz gewährleistet, so daß insgesamt ein Gesamtolefinumsatz von >91%, bevorzugt >95% und besonders bevorzugt >97% resultiert. Dies ist grundsätzlich auch unter Einsatz des Katalysators der vorderen Reaktionsstufe alleine möglich, erfordert aber im Vergleich zur Erfindung entweder hohe Reaktionstemperaturen, die zu einer relativ schnellen Katalysatordesaktivierung führen, oder große Katalysatorvolumina, die die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens in Frage stellen würden.

Die vordere wie die hintere Reaktionsstufe kann dabei aus jeweils einem oder mehreren hintereinandergeschalteten Reaktoren bestehen wie in WO 99/25668 bzw. 01/72670 beschrieben.

Die weitere Umsetzung der Isobuten-reichen Fraktion v-C₄ erfolgt nach einem der 5 folgenden Verfahren, d.h., dass die Gesamtmenge der Fraktion v-C₄ nach einem einzigen dieser Verfahren weiter umgesetzt wird oder dass Anteile dieser Fraktion auch nach jeweils verschiedenen Verfahren weiter umgesetzt werden können.

Die Herstellung von MTBE aus Methanol und der Isobuten-reichen Fraktion v-C₄ gemäß Schritt c.1 erfolgt im Allgemeinen bei 30 bis 100°C und leichtem Überdruck in der Flüssigphase an sauren Ionenaustauschern. Man arbeitet üblicherweise entweder in zwei Reaktoren oder in einem zweistufigen Schachtreaktor, um einen nahezu vollständigen

digen Isobuten-Umsatz (> 99 %) zu erzielen. Die druckabhängige Azeotropbildung zwischen Methanol und MTBE erfordert zur Reindarstellung von MTBE eine mehrstufige Druckdestillation oder wird nach neuerer Technologie durch Methanol-Adsorption an Adsorberharzen erreicht. Alle anderen Komponenten der C₄-Fraktion bleiben unverändert. Da geringe Anteile von Diolefinen und Acetylenen durch Polymerbildung eine Verkürzung der Lebensdauer des Ionenaustauschers bewirken können, werden vorzugsweise bifunktionelle PD-enthaltende Ionenaustauscher eingesetzt, bei denen in Gegenwart kleiner Mengen Wasserstoff nur Diolefine und Acetylene hydriert werden. Die Veretherung des Isobutens bleibt hiervon unbeeinflusst.

10

Die Herstellung von MTBE kann aber auch in einer Reaktivdestillation (siehe z.B. Smith, EP 405781) durchgeführt werden.

15

MTBE dient in erster Linie zur Octanzahl-Erhöhung von Fahrbenzin. MTBE und IBTBE können alternativ an sauren Oxiden in der Gasphase bei 150 bis 300°C zur Reingewinnung von Isobuten rückgespalten werden.

20

Zur Herstellung von Isovaleraldehyd gemäß Schritt c.2 wird die Fraktion v-C₄ zusammen mit Synthesegas umgesetzt. Die Ausgestaltung des Verfahrens ist allgemein bekannt und z.B. in J. Falbe: New Syntheses with Carbon Monoxide, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York 1980, Chapter 1.3 beschrieben. Als Katalysatoren haben sich vor allem Co-Komplexe bewährt. so wird bei dem sog. BASF Verfahren als Katalysator HCo(CO)₄ in wässriger Lösung eingesetzt und mit dem Substrat in einem Schleifenreaktor umgesetzt.

25

Die Herstellung von Polyisobutylen gemäß Schritt c.3 erfolgt im Allgemeinen an sauren homogenen und heterogenen Katalysatoren, wie z.B. Wolframtrioxid auf Titandioxid oder Bortrifluorid-Komplexen. Auf diese Weise kann bei Isobuten-Umsätzen bis 95 % ein Austragsstrom erhalten werden, der über einen Restanteil an Isobuten von maximal 5 % verfügt.

30

Die Herstellung von hochmolekularem Polyisobutylen mit Molekulargewichten von 100000 und mehr ist z.B. aus H. Güterbock: Polyisobutylen und Mischpolymerisate, S. 77 bis 104, Springer Verlag, Berlin 1959, beschrieben.

35

Niedermolekulare Polyisobutylen mit einer zahlenmittleren Molmasse von 500 bis 5000 und einem hohen Gehalt von endständigen Vinylidengruppen und deren Herstellung sind z.B. aus DE-A-2702604, EP-A-628 575 und WO 96/40808 bekannt.

Bei der Alkylierung gemäß Schritt c.5 wird die Fraktion v-C4 mit verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffen mit 4 oder 5 Kohlenstoffatomen umgesetzt. Hierbei werden hauptsächlich verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffen mit 8 oder 9 Kohlenstoffatomen gebildet, die hauptsächlich als Kraftstoffadditiv zur Verbesserung der Octanzahl eingesetzt werden. Als Katalysatoren bei der Umsetzung dienen üblicherweise Fluss- oder Schwefelsäure.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Oligomeren, hauptsächlich bestehend aus Wiederholungseinheiten, abgeleitet von 1- oder 2-Buten, aus einem im wesentlichen aus verzweigten und linearen Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen bestehenden Kohlenwasserstoffstrom, enthaltend olefinische verzweigte und lineare Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen (Ausgangsstrom C₄), wobei man
- a. in einem Schritt a) den Ausgangsstrom C₄ auftrennt in eine Fraktion, hauptsächlich bestehend aus linearen Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen (Fraktion l-C₄) und eine Fraktion, hauptsächlich bestehend aus verzweigten Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen (Fraktion v-C₄), indem man den Ausgangsstrom C₄ mit einer Membran in Kontakt bringt, die für lineare Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen leichter passierbar ist als für verzweigte Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen,
- b. in einem Schritt b) ggf. nach Abtrennung von Butanen, die in der Fraktion l-C₄ enthaltenen olefinischen Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen oligomerisiert,
- c. in einem Schritt c) die in der Fraktion v-C₄ enthaltenen olefinischen Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen einem der folgenden Schritte unterwirft
- c1. Umsetzung mit Methanol zu Methyl-tert-butylether (Schritt c1)
- c2. Hydroformylierung zu im wesentlichen Isovaleraldehyd (Schritt c2)
- c3. Polymerisation zu Polyisobutylen (Schritt c3)
- c4. Dimerisierung zu 2,4,4-Trimethyl-1-penten (Schritt c4)
- c5. Alkylierung im wesentlichen unter Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffverbindungen mit 8 oder 9 Kohlenstoffatomen (Schritt c5).
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man in Schritt a) eine Membran aus

anorganischem Material mit Molekularsieb-Eigenschaften einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man in Schritt a) eine Membran, die mindestens teilweise aus Zeolithen vom MFI-Typ besteht, einsetzt.

5

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man die Trennung in Schritt a) so durchführt, dass man den Ausgangsstrom C_4 in flüssiger oder gasförmiger Form mit der Membran in Kontakt bringt und die die Membran passierende Fraktion I- C_4 gasförmig abzieht, wobei der Druck auf der Seite der Membran, auf der sich der Ausgangsstrom C_4 befindet, größer ist als der Druck auf der Seite der Fraktion I- C_4 .

10

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei man einen Ausgangsstrom C_4 einsetzt, welcher im wesentlichen besteht aus

15

- 30 bis 99 Gew.-% olefinischen verzweigten und linearen Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen

- ggf. 1 bis 70 Gew.-% gesättigten verzweigten und linearen Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen

20

- ggf. bis 50 Gew.-% ggf. sonstigen ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen

- ggf. 0 bis 50 Gew.-% ggf. Kohlenwasserstoffverbindungen mit weniger als 4 oder mehr als 4 Kohlenstoffatomen.

25

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei man den Ausgangsstrom C_4 herstellt, indem folgende man folgende Schrittsequenz durchführt:

30

- aus einem Kohlenwasserstoffstrom aus natürlichen Quellen oder erhältlich, indem man Naphtha oder sonstige Gemische, die im wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen bestehen, einem Steamcracking- oder FCC-Prozess unterwirft, zieht man eine C_4 -Kohlenwasserstofffraktion (Strom C_4) ab,

35

- aus Strom C_4 stellt man einen im wesentlichen aus Isobuten, 1,-Buten, 2-Buten und Butanen bestehender C_4 -Kohlenwasserstoffstrom (Raffinat I) her, indem man mittels Selektivhydrierung die Butadiene und Butine zu C_4 -Alkenen oder C_4 -Alkanen hydriert oder die Butadiene und Butine durch Extraktivdestillation entfernt,

40

- das Raffinat I befreit man durch Behandlung mit Adsorbermaterialien von Katalysatorgiften und erhält auf diese Weise Ausgangsstrom C₄.
- 5 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei man in Schritt b die Fraktion I-C₄ an einem Nickelkatalysator hauptsächlich zu Octenen und Dodecenen umsetzt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei man in Schritt b die Abtrennung der Butane destillativ bewirkt.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 7, wobei man die Octene bzw. Dodecene durch Hydroformylierung und nachfolgende Hydrierung zu Nonanol bzw. Tridecanol umsetzt.